

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 798**

21 Número de solicitud: 201930310

51 Int. Cl.:

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C07D 301/08 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

05.04.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.10.2020

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE
ALICANTE (100.0%)
CARRETERA SAN VICENTE DEL RASPEIG, S/N
03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**GARCIA AGUILAR, Jaime;
FERNÁNDEZ CATALÀ, Javier;
BERENGUER MURCIA, Ángel y
CAZORLA AMORÓS, Diego**

54 Título: **CATALIZADORES BASADOS EN Ni SOBRE SOPORTES INORGÁNICOS Y SU USO EN LA
OXIDACIÓN SELECTIVA DE PROPILENO EN FASE GAS**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un sistema catalítico, que comprende un soporte inorgánico y nanopartículas de níquel dispersas sobre el soporte inorgánico, donde el sistema catalítico carece de metales nobles y el níquel se encuentra en una proporción comprendida entre 0.5-5% en peso con respecto al peso total de catalizador. La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para la preparación del sistema catalítico de la presente invención y al uso del mismo en reacciones de oxidación selectiva de propileno a óxido de propileno en fase gas.

ES 2 785 798 A1

DESCRIPCIÓN

CATALIZADORES BASADOS EN NI SOBRE SOPORTES INORGÁNICOS Y SU USO EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE PROPILENO EN FASE GAS

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se encuadra en el campo general de la ingeniería química y en particular, se refiere a un catalizador libre de metales nobles que comprende un soporte inorgánico y nanopartículas de níquel, al procedimiento de obtención de dicho catalizador y al uso del mismo en la oxidación selectiva de propileno en fase gas.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

El óxido de propileno (OP) es un compuesto que presenta una elevada reactividad y especificidad química hacia la formación de polímeros. Estas propiedades hacen que este compuesto se use como prepolímero para la síntesis de poliuretanos, poliéter, polioles y otros polímeros. Este hecho ha provocado un aumento en la producción mundial del OP en las
15 últimas dos décadas estimándose que en 2020 se pueda alcanzar una producción superior a los 13 millones de toneladas de este producto químico (Huang, J. y col. "Gas-phase propene epoxidation over coinage metal catalysts". Res. Chem. Intermed. 2012, 38, 1-24.

En la actualidad la síntesis a escala industrial del OP se realiza usando como materia prima el propileno. La metodología actual para la síntesis del OP a escala industrial a partir del propileno
20 está basada en reacciones no catalizadas en fase líquida mediante agentes peligrosos y altamente contaminantes como el Cl_2 y el H_2O_2 (Nijhuis, T. A. y col. "The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments". Ing. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 3447-3459). Algunos problemas asociados con estos procesos son la toxicidad y peligrosidad de algunos reactivos, como por ejemplo el cloro. Además, mediante estos procesos se producen
25 grandes cantidades de subproductos en la reacción. Es tan grande la cantidad de subproductos, que el nombre de la ruta empleada para la síntesis del OP deriva del subproducto mayoritario obtenido en la misma. Por ejemplo, en el caso del proceso donde se

usa el H_2O_2 como reactivo se producen subproductos como el estireno, denominándose, así como “la ruta del estireno”. Dichos subproductos reducen la eficiencia del proceso y encarecen significativamente el coste del producto objetivo (Khatib, S. y col. “Direct Oxidation of Propylene to Propylene Oxide with Molecular Oxygen: A Review”. *Catal. Rev.* 2015, 57, 306-344).

- 5 Por lo tanto, en los últimos años la comunidad científica se está centrando en desarrollar nuevas alternativas más sostenibles para la producción industrial del OP, concretamente se está centrando en el desarrollo de catalizadores que formen la menor cantidad de subproductos de la reacción, tanto en fase líquida como en fase gas (Prieto, A. y col. “Propylene epoxidation with in situ generated H_2O_2 in supercritical conditions”. *Catal. Today* 2014, 227, 87-95). En este
- 10 aspecto, se ha utilizado el N_2O para la oxidación selectiva de propileno debido a su gran poder oxidante y reactividad, aunque con este reactivo no se consigue reducir la peligrosidad respecto a los mencionados anteriormente (Wang, X. “Iron-catalysed propylene epoxidation by nitrous oxide: dramatic shift of allylic oxidation to epoxidation by the modification with alkali metal salts”. *Chem. Commun.* 2004, 12, 1396-1397). Por otro lado, también está creciendo el interés en
- 15 realizar la oxidación selectiva de propileno para generar OP en fase gaseosa, debido a que los reactivos utilizados para llevar a cabo esta reacción en fase gas son menos tóxicos y peligrosos (e.g. O_2 o mezclas H_2/O_2) (Nijhuis, T. A. y col. In *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis* 2008, 339-354.) (Haruta, M. In *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*, 2008, 297-313).
- 20 En este último caso, se encuentran varios trabajos en la bibliografía con nuevos catalizadores heterogéneos que presentan las mejores propiedades catalíticas (conversión de propileno y selectividad hacia el OP) para la reacción de oxidación selectiva de propileno al OP en fase gas. Destacan sobre todo los catalizadores basados en nanopartículas de oro depositadas sobre titanosilicatos ($\text{Au}/\text{Ti}-\text{SiO}_2$). Estos sistemas ($\text{Au}/\text{Ti}-\text{SiO}_2$) fueron inicialmente estudiados
- 25 por Haruta y col. (Hayashi, T. “Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO_2 Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen”. *J. Catal.* 1998, 178, 566-575) (Sinha, A. K. “Catalysis by Gold Nanoparticles: Epoxidation of Propene”. *Topics in Catalysis* 2004, 29, 95–102) y se han ido desarrollando por la comunidad científica hasta alcanzar una selectividad hacia el óxido de propileno del 90 % a temperaturas relativamente moderadas (140-200°C) y

utilizando mezclas H_2/O_2 como gases de reacción. Mantener las selectividades en torno a 90 % es un requisito indispensable debido a que estos catalizadores presentan conversiones inferiores al 10 % (Lu, J. y col. "Effect of composition and promoters in Au/TS-1 catalysts for direct propylene epoxidation using H_2 and O_2 ". *Catal. Today* 2009, 147, 186-195.). Sin embargo, estos catalizadores presentan varios inconvenientes. Uno de los principales inconvenientes es el uso de metales nobles como el oro, debido a su elevado coste (Chowdhury, B. y col. "Trimethylamine as a Gas-Phase Promoter: Highly Efficient Epoxidation of Propylene over Supported Gold Catalysts". *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 412-415) (Sinha, A. y col. "A Three-Dimensional Mesoporous Titanosilicate Support for Gold Nanoparticles: Vapor-Phase Epoxidation of Propene with High Conversion". *Angew. Chemie Int.* 2004, 43, 1546-1548.) En este sentido, la comunidad científica ha estudiado el uso de catalizadores basados en nanopartículas de Ag, significativamente más económicas que las de Au, además de haber sido ya utilizados para la reacción de epoxidación de etileno utilizando como reactivo oxígeno molecular. Schüth y col. depositaron nanopartículas de Ag en TiO_2 (Degussa P25) y realizaron la reacción con una mezcla de O_2 , H_2 y N_2 , obteniendo una selectividad de 90 % hacia el OP; sin embargo, se obtuvo una conversión muy baja de alrededor del 0,36 % (Lange de Oliveira, A. y col. "Highly selective propene epoxidation with hydrogen/oxygen mixtures over titania-supported silver catalysts". *Catal. Lett.* 2001, 73, 157-160). Centrándose en este tema de estudio, Guo y col. informaron que la Ag depositada en TS-1 presentaba una selectividad hacia la formación del OP del 93,5 % y una conversión de propileno del 1,4 %. Además, los autores observaron que la Ag soportada sobre TiO_2 mediante este procedimiento de síntesis no presenta actividad para la reacción de síntesis de OP en fase gas lo que está en contradicción con los resultados publicados por otros autores (Wang, R. y col. "Effects of preparation conditions and reaction conditions on the epoxidation of propylene with molecular oxygen over Ag/TS-1 in the presence of hydrogen". *Appl. Catal. A: Gen.* 2004, 261, 7-13.) (Guo, X. y col. "Effects of preparation method and precipitator on the propylene epoxidation over Ag/TS-1 in the gas phase". *Catal. Today.* 2004, 93-95, 211-216). Oyama y col. utilizaron un catalizador de nanopartículas de Ag soportadas sobre $CaCO_3$, para esta reacción utilizando como agente oxidante oxígeno molecular. En estas condiciones los catalizadores produjeron una conversión

- de propileno del 30 % y una selectividad del 10 % para la formación del OP (Lu, J. y col. "In situ UV-vis studies of the effect of particle size on the epoxidation of ethylene and propylene on supported silver catalysts with molecular oxygen". J. Catal. 2005, 232, 85-95). De forma general, los trabajos encontrados en la bibliografía muestran que las nanopartículas de Ag depositadas sobre distintos soportes presentan unos resultados significativamente peores respecto a los sistemas catalíticos basados en Au (Barteau M.A. y col. "Low-pressure oxidation mechanism and reactivity of propylene on silver (110) and relation to gas-phase acidity". J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 344-349) (Roberts J.T. y col. "The Rate-Limiting Step for Olefin Combustion on Silver: Experiment Compared to Theory". J. Catal. 1993, 141, 300-307).
- 5
- 10 Debido a los inconvenientes de usar los catalizadores comentados anteriormente para la reacción de oxidación selectiva de propileno, los esfuerzos científicos se están centrando en desarrollar catalizadores que no contengan metales nobles y que sólo utilicen O₂ como agente oxidante (Zhu, W. y col. "Cu(I)-Catalyzed Epoxidation of Propylene by Molecular Oxygen". Journal of Phys. Chem. C 2008, 112, 7731-7734.) (García-Aguilar J. y col. "One step-synthesis of highly dispersed iron species into silica for propylene epoxidation with dioxygen". J. Catal. 2016, 338, 154-167) (Lei, Y. "Enhanced catalytic performance in the gas-phase epoxidation of propylene over Ti-modified MoO₃-Bi₂SiO₅/SiO₂ catalysts". J. Catal. 2015, 321, 100-112).
- 15

Hay que destacar que en ninguno de los trabajos descritos en la bibliografía se han conseguido obtener selectividades tan altas como los catalizadores basados en nanopartículas de oro (Au/Ti-SiO₂).

20

Existe pues la necesidad de proporcionar catalizadores mejorados que permitan la oxidación del propileno a óxido de propileno que durante su uso no generen gran cantidad de subproductos y sean capaces de dar un rendimiento alto sin la necesidad de incluir metales nobles.

25

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica puesto que proporciona un sistema catalítico libre de metales nobles basado en nanopartículas de níquel

depositadas sobre un soporte inorgánico (titanosilicato o sílice) para su uso en la reacción de oxidación selectiva de propileno a óxido de propileno (OP) en fase gas, usando principalmente mezclas de H_2/O_2 que presenta unas propiedades catalíticas (en términos de conversión de propileno, selectividad hacia el OP y eficiencia de H_2), superiores a los catalizadores basados en metales nobles como el Au.

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico (de aquí en adelante, sistema catalítico de la presente invención), que comprende:

- un soporte inorgánico de base sílice y
- nanopartículas de níquel dispersas sobre el soporte inorgánico de base sílice,

donde el sistema catalítico carece de metales nobles y el níquel se encuentra en una proporción comprendida entre 0.5-5 % en peso con respecto al peso total del sistema catalítico, preferentemente el níquel se encuentra en una proporción comprendida entre 0.5-2.5 % en peso con respecto al peso total del sistema catalítico, más preferentemente, el níquel se encuentra en una proporción comprendida entre 0.5-1.5 % en peso con respecto al peso total del sistema catalítico.

En la presente invención sistema catalítico y catalizador se usan indistintamente.

En la presente invención por soporte inorgánico de base sílice se refiere a cualquier soporte inorgánico que comprenda un porcentaje de sílice comprendido entre 95-100% en peso.

En la presente invención por nanopartículas de níquel se refiere a partículas níquel y/o óxidos de níquel que presentan al menos una dimensión entre 1 y 100 nm.

En una realización particular, el soporte inorgánico de base sílice es seleccionado de entre sílice y una mezcla de sílice-titania. Más en particular, es seleccionado de entre sílice y titanosilicato.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación del sistema catalítico de la presente invención (de aquí en adelante procedimiento de la presente invención), que comprende las siguientes etapas:

- a) impregnar un soporte inorgánico con un precursor de níquel disuelto en agua,

- b) adicionar a la disolución obtenida en la etapa a) una sustancia o disolución alcalina hasta obtener un pH comprendido entre 9-11,
- c) lavar y filtrar la suspensión obtenida en la etapa b) hasta obtener un pH neutro,
- d) secar el producto obtenido en la etapa c).

5 En una realización particular de la presente invención, el precursor de níquel es nitrato de níquel en agua ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

En otra realización particular de la presente invención, el soporte inorgánico está en forma de polvo.

En otra realización particular de la presente invención, el soporte inorgánico de la etapa a) se
10 obtiene mediante las siguientes etapas:

- i. adicionar un precursor de base sílice a una disolución previa de urea y surfactante con ácido acético,
- ii. calentar el producto obtenido en la etapa i a una temperatura comprendida entre 30 – 45 °C, durante 15-25 h,
- 15 iii. eliminar la urea,
- iv. calcinar el producto obtenido en iii.

Preferentemente, el precursor de base sílice es óxido de silicio u óxido de silicio y óxido de titanio.

En una realización particular la etapa iv de calcinación se realiza a una temperatura
20 comprendida entre 500-600 °C durante 5-7 horas. Preferentemente entre 525-580 °C.

En una realización particular, el producto obtenido en la etapa iv, es molturado.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del sistema catalítico de la presente invención en reacciones de oxidación selectiva de propileno a óxido de propileno en fase gas donde la fase gas comprende entre 70-78 % en volumen de helio, y entre 2-10 % en volumen
25 de hidrógeno y la temperatura de reacción está comprendida entre 100-250 °C, preferentemente entre 180-225 °C, más preferentemente entre 185-215 °C.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Espectro UV-Vis del sistema catalítico Ti-SiO₂ y Ni/Ti-SiO₂ con un 1 % de Ni en peso antes de pretratar y después de pretratar según el tratamiento descrito en el ejemplo 5 de la presente invención.

5 **Figura 2.** Imagen SEM del sistema catalítico Ni/Ti-SiO₂ con un 1 % de Ni en peso descrito en el ejemplo 5 de la presente invención.

Figura 3. Imagen SEM del sistema catalítico Ni/Ti-SiO₂ con un 5 % de Ni en peso descrito en el ejemplo 7 de la presente invención.

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Inicialmente se sintetizó el titanosilicato (Ti_{0,01}-SiO₂) y la sílice (SiO₂) que servirán como soporte para las nanopartículas de Ni. La síntesis de ambos materiales se preparó adaptando un protocolo descrito anteriormente en la bibliografía (García-Aguilar J. y col. "Enhanced ammonia-borane decomposition by synergistic catalysis using CoPd nanoparticles supported on titanosilicates". RSC Adv., 2016,6, 91768-91772) siendo la principal diferencia entre los dos

15 materiales la incorporación del precursor de titanio en la síntesis del titanosilicato. Por lo tanto, en esta sección solo se describirá la síntesis de titanosilicato por la similitud con la síntesis de la sílice. La síntesis del Ti_{0,01}-SiO₂ consistió en disolver 0,45 g de urea (Merck, 99 %) y 0,4 g del surfactante Pluronic F127 (Sigma-Aldrich) en una disolución acuosa de ácido acético (Sigma-

20 Aldrich, 99 %) (0,01M) mediante agitación durante 80 min. El pH final de la disolución debe ser en torno a 4. Seguidamente la disolución se enfrió en un baño de hielo a 0 °C y se añadió a la mezcla la cantidad adecuada de los precursores del óxido de titanio (Etóxido de titanio (IV), Sigma-Aldrich) y del óxido de silicio (Ortosilicato de tetrametilo, Sigma-Aldrich) con la finalidad de obtener una relación molar de 0,01 de Ti/Si. Esta disolución se mantuvo en agitación durante

25 40 min a 0 °C. Finalmente, el sol se introdujo en un autoclave de teflón (40 ml de capacidad) y el recipiente se calentó a 40 °C durante 20 h para envejecer el sol, el pH después de este paso debe mantenerse alrededor de 4. A continuación se hizo un tratamiento hidrotermal a 120 °C durante 6 h para descomponer la urea y generar así una porosidad jerárquica en el

titanosilicato. El pH final del líquido sobrenadante debe ser alrededor de 9-10. Después de este paso, se eliminó el líquido sobrenadante y se calcinó el monolito obtenido a 550°C durante 6h con la finalidad de eliminar totalmente el surfactante. El monolito obtenido después de la calcinación se molturó. La síntesis del titanosilicato ($Ti_{0,01}-SiO_2$) se realizó con la finalidad de obtener el metal (Ti) bien disperso en la red de sílice.

La impregnación de las nanopartículas de Ni sobre la superficie del titanosilicato descrito anteriormente, consistió en disolver una cierta cantidad del precursor de Ni ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich, 99,99 %) en agua destilada con el propósito de obtener una carga de Ni en peso (%) en el intervalo de 0,5 a 5 % sobre el soporte Ti-SiO₂. A continuación se añadió 1 g del Ti-SiO₂, descrito anteriormente, en la disolución acuosa de níquel. Entonces una disolución acuosa de NaOH (Sigma-Aldrich, 99,99 %) (2M) se añadió gota a gota hasta alcanzar un pH de 10,5 provocando un cambio de color a una tonalidad verdosa. Esta suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, seguidamente se filtró y lavó con agua hasta alcanzar pH neutro. Finalmente, los catalizadores se secaron a 100 °C. Los catalizadores fabricados en esta invención presentan una carga de Ni en peso (%) en el intervalo de 0,5 al 5 %.

El procedimiento general para la conversión de propileno a óxido de propileno se llevó a cabo mediante la siguiente metodología. Previamente a los test catalíticos, todos los catalizadores descritos en esta invención se pretrataron mediante un tratamiento térmico a 500 °C con un rampa de calentamiento de 10 °C/min, pasando una corriente de gas (30 ml/min) compuesta por 5 % en volumen de H₂ (99,99 %) en He (99,99 %) con la finalidad de reducir las nanopartículas de Ni(OH)₂ formadas sobre el titanosilicato. Después de este pretratamiento, los catalizadores presentados en esta invención se probaron en la reacción de oxidación de propileno durante al menos 4 h en condiciones de estado estacionario a una temperatura constante de 200 °C (aunque también se han estudiado otras temperaturas). Para este análisis se utilizaron unas condiciones estándar donde la velocidad espacial fue 10.000 ml·g⁻¹·h⁻¹ y la composición de gas fue de un 10 % de C₃H₆ (99,99 %), un 10 % H₂ (99,99 %), un 10 % O₂ (99,99 %) y un 70 % He (99,99 %) en volumen (aunque también se han estudiado otras composiciones). La composición de los gases de salida fue analizada por un espectrofotómetro de masas (Pfeiffer Vacuum, Thermostar) y un cromatógrafo de gases (Agilent 7820A) equipado con dos columnas,

5 PoraBond Q (Agilent) y CTR-I (Alltech), la primera separa compuestos orgánicos (propileno, propano, oxido de propileno, acetaldehído y acetona) y la segunda separa compuestos inorgánicos (principalmente, O₂ y CO₂). La conversión de propileno, el rendimiento de OP, la selectividad a OP y la eficiencia del H₂ fue determinada por las ecuaciones presentadas a continuación y que ya han sido previamente publicadas (Lu, J. y col. “Effect of composition and promoters in Au/TS-1 catalysts for direct propylene epoxidation using H₂ and O₂”. Catal. Today 2009, 147, 186-195) (García-Aguilar J. y col. “K- and Ca-promoted ferrosilicates for the gas-phase epoxidation of propylene with O₂” Appl. Catal. A: Gen. 2017, 538, 139–147).

$$\text{Conversión de Propileno (\%)} = \frac{C_{\text{inicial C}_3\text{H}_6} - C_{\text{estado estacionario C}_3\text{H}_6}}{C_{\text{inicial C}_3\text{H}_6}} \times 100$$

10

$$\text{Rendimiento de PO (\%)} = \frac{C_{\text{salida PO}}}{C_{\text{inicial C}_3\text{H}_6}} \times 100$$

$$\text{Selectividad PO (\%)} = \frac{C_{\text{salida PO}}}{C_{\text{inicial C}_3\text{H}_6} - C_{\text{estado estacionario C}_3\text{H}_6}} \times 100$$

$$15 \quad \text{Eficiencia de H}_2 \text{ (\%)} = \frac{C_{\text{salida PO}}}{C_{\text{estado estacionario H}_2\text{O}}} \times 100$$

EJEMPLOS

El procedimiento para la preparación del sistema catalítico de la presente invención comprendía las siguientes etapas:

20 Una de las etapas del procedimiento, consistió en la síntesis del soporte; en este caso, se procedió con la síntesis del titanosilicato (Ti_{0,01}-SiO₂). La síntesis de este material (Ti_{0,01}-SiO₂) se preparó adaptando un protocolo descrito anteriormente en la bibliografía (García-Aguilar J. y

- col. "Enhanced ammonia-borane decomposition by synergistic catalysis using CoPd nanoparticles supported on titano-silicates". RSC Adv., 2016,6, 91768-91772). La síntesis del $Ti_{0,01}-SiO_2$ consistió en disolver urea y un surfactante en una disolución acuosa de ácido acético (0,01M) en agitación durante 80 min. Seguidamente la disolución se enfrió en un baño de hielo a 0 °C y se añadió la mezcla de los precursores del óxido de titanio y el óxido de sílice. Esta disolución se mantuvo en agitación durante 40 min a 0 °C. El sol generado se introdujo en un autoclave de teflón y se calentó a 40 °C durante 20 h para envejecer el sol, a continuación se hizo un tratamiento hidrotermal a 120 °C durante 6 h para descomponer la urea. El producto final se calcino a 550°C durante 6 h y se molturó para obtener el polvo final.
- 5
- 10 Para completar la síntesis del catalizador Ni/Ti-SiO₂ se depositaron las nanopartículas de especies oxidadas de Ni sobre la superficie del titanosilicato descrito anteriormente. La impregnación consistió en disolver inicialmente una cierta cantidad del precursor de Ni (Ni(NO₃)₂·6H₂O) en agua. A continuación, se añadió 1g del Ti-SiO₂ sintetizado anteriormente en la disolución acuosa de níquel. Entonces se añadió gota a gota una disolución acuosa de NaOH
- 15 (2M) hasta alcanzar un pH de 10,5. Esta suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, seguidamente se filtró y lavó con agua hasta alcanzar el pH neutro. Finalmente, los catalizadores se secaron a 100 °C. Los catalizadores fabricados en esta invención presentan una carga de Ni en peso (%) entre el 0,5 y 5 %.
- 20 *Ejemplo 1: preparación del soporte SiO₂.*
- Se disolvieron 0,45 g de urea (Merck, 99 %) y 0,4 g del surfactante Pluronic F127 (Sigma-Aldrich) en una disolución acuosa de ácido acético (Sigma-Aldrich, 99 %) (0,01M) mediante agitación durante 80 min. El pH final de la disolución debe ser en torno a 4. Seguidamente la disolución se enfrió en un baño de hielo a 0 °C y se añadieron 2,03 g de Ortosilicato de tetrametilo (Sigma-Aldrich). Esta disolución se mantuvo en agitación durante 40 min a 0 °C. Finalmente, el sol se introdujo en un autoclave de teflón (40 ml de capacidad) y se calentó a 40 °C durante 20 h. A continuación, se hizo un tratamiento hidrotermal a 120 °C durante 6 h. El pH final del líquido sobrenadante debe ser alrededor de 9-10. Después de este paso, se eliminó el
- 25

líquido sobrenadante y se calcinó el monolito obtenido a 550°C durante 6h. El monolito obtenido después de la calcinación se molturó.

Ejemplo 2: preparación del catalizador Ni/SiO₂ conteniendo un 2 % de Ni en peso.

- 5 Se disolvieron 0,099 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99,99 %) en agua destilada. Posteriormente se añadió 1g de SiO₂, descrito en el ejemplo 1, en la disolución acuosa de níquel. Entonces se añadió gota a gota una disolución acuosa de NaOH (Sigma-Aldrich, 99,99 %) (2M) hasta alcanzar un pH de 10,5. Esta suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, seguidamente se filtró y lavó con agua hasta alcanzar el pH neutro. Finalmente, los
10 catalizadores se secaron a 100 °C.

Ejemplo 3: preparación del soporte Ti-SiO₂

- Se disolvieron 0,45 g de urea (Merck, 99 %) y 0,4 g del surfactante Pluronic F127 (Sigma-Aldrich) en una disolución acuosa de ácido acético (Sigma-Aldrich, 99 %) (0,01M) mediante
15 agitación durante 80 min. El pH final de la disolución debe ser en torno a 4. Seguidamente la disolución se enfrió en un baño de hielo a 0 °C y se añadieron 0,056 g de Etóxido de titanio (IV) (Sigma-Aldrich) y 2,03 g de Ortosilicato de tetrametilo (Sigma-Aldrich) para obtener una relación molar de 0,01 de Ti/Si. Esta disolución se mantuvo en agitación durante 40 min a 0 °C. Finalmente, el sol se introdujo en un autoclave de teflón (40 ml de capacidad) y se calentó a 40
20 °C durante 20 h. A continuación, se hizo un tratamiento hidrotermal a 120 °C durante 6 h. El pH final del líquido sobrenadante debe ser alrededor de 9-10. Después de este paso, se eliminó el líquido sobrenadante y se calcinó el monolito obtenido a 550°C durante 6h. El monolito obtenido después de la calcinación se molturó. El sólido se caracterizó mediante espectrometría Ultravioleta-Visible (ver Figura 1). Se observó que el Ti se incorporó a la red de sílice
25 principalmente en una coordinación tetraédrica, pero una pequeña fracción de Ti se encontraba en una coordinación octaédrica.

Ejemplo 4: preparación del catalizador Ni/Ti-SiO₂ conteniendo un 0,5 % de Ni en peso.

Se disolvieron 0,024 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99,99 %) en agua destilada. Posteriormente se añadió 1g de Ti-SiO₂ en la disolución acuosa de níquel. Entonces se añadió gota a gota una disolución acuosa de NaOH (Sigma-Aldrich, 99,99 %) (2M) hasta alcanzar un
5 pH de 10,5. Esta suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, seguidamente se filtró y lavó con agua hasta alcanzar el pH neutro. Finalmente, los catalizadores se secaron a 100 °C.

Ejemplo 5: preparación del catalizador Ni/Ti-SiO₂ conteniendo un 1 % de Ni en peso.

10 Se disolvieron 0,049 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99,99 %) en agua destilada. Posteriormente se añadió 1g de Ti-SiO₂ en la disolución acuosa de níquel. Entonces se añadió gota a gota una disolución acuosa de NaOH (Sigma-Aldrich, 99,99 %) (2M) hasta alcanzar un pH de 10,5. Esta suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, seguidamente se filtró y lavó con agua hasta alcanzar el pH neutro. Finalmente, los catalizadores se secaron a
15 100 °C.

El sólido se caracterizó mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), observándose la presencia de Ni en el catalizador. Además, mediante esta técnica de caracterización se obtuvo alrededor de 1 % de Ni en peso en el catalizador descrito en este ejemplo, estando en concordancia con la cantidad teórica incorporada en la síntesis. El sólido
20 también se caracterizó mediante espectrometría Ultravioleta-Visible. Se observó que el Ti se incorporó a la red de sílice principalmente en una coordinación tetraédrica, pero una pequeña fracción de Ti se encontraba en una coordinación octaédrica. También se observó que la presencia de Ni metálico después del pretratamiento modifica el intervalo de absorbancia del catalizador en el espectro Ultravioleta-Visible (ver Figura 1). Este hecho indicó la presencia de
25 nanopartículas de Ni metálico después del pretratamiento descrito en la sección “descripción detallada de la invención”.

Ejemplo 6: Preparación del catalizador Ni/Ti-SiO₂ conteniendo un 2 % de Ni en peso.

Se disolvieron 0,099 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99,99 %) en agua destilada. Posteriormente se añadió 1g de Ti-SiO₂ en la disolución acuosa de níquel. Entonces se añadió gota a gota una disolución acuosa de NaOH (Sigma-Aldrich, 99,99 %) (2M) hasta alcanzar un
5 pH de 10,5. Esta suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, seguidamente se filtró y lavó con agua hasta alcanzar el pH neutro. Finalmente, los catalizadores se secaron a 100 °C.

Ejemplo 7: Preparación del catalizador Ni/Ti-SiO₂ conteniendo un 5 % de Ni en peso.

10 Se disolvieron 0,2478 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99,99 %) en agua destilada. Posteriormente se añadió 1g de Ti-SiO₂ en la disolución acuosa de níquel. Entonces se añadió gota a gota una disolución acuosa de NaOH (Sigma-Aldrich, 99,99 %) (2M) hasta alcanzar un pH de 10,5. Esta suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, seguidamente se filtró y lavó con agua hasta alcanzar el pH neutro. Finalmente, los catalizadores se secaron a
15 100 °C.

El sólido se caracterizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) Se observó la presencia de una gran cantidad de nanopartículas de Ni en el sólido (ver Figura 2). La presencia de nanopartículas de Ni también se observó en todos los ejemplos mostrados en esta invención. Las muestras con 0,5 y 1 % de Ni en peso (ejemplo 1 y 2) muestran una buena
20 dispersión de las nanopartículas de Ni. Por otro lado, para las muestras con 2 y 5 % de Ni en peso (ejemplo 3 y 4) se observó la presencia de una gran cantidad de nanopartículas de Ni en el sólido (ver Figura 2)

*Ejemplo 8: Ensayo catalítico de los materiales descritos en los ejemplos del 1 al 7 en la reacción
25 de oxidación selectiva de propileno.*

Las propiedades catalíticas de los materiales descritos en esta invención se estudian mediante la reacción de propileno a óxido de propileno (OP) en fase gas utilizando la metodología

detallada en la sección “descripción detallada de la invención”. Los soportes para los catalizadores (ejemplo 1 (SiO_2) y 3 (Ti-SiO_2)) no presentaron actividad en la reacción de oxidación selectiva de propileno en las condiciones descritas. El material de SiO_2 con presencia de Ni (ejemplo 2) presentó una actividad en la reacción estudiada muy baja, siendo estos valores de actividad inferiores a los publicados en la bibliografía para catalizadores basados en Au (Au/ Ti-SiO_2). Sin embargo, los materiales que contenían un 0,5 y 1 % de Ni en peso (ejemplos 4 y 5) depositados sobre el soporte que contiene titanio en su estructura, presentan una actividad catalítica similar a los publicados en la bibliografía para catalizadores basados en Au (Au/ Ti-SiO_2). Respecto a los valores de selectividad los catalizadores que contenían un 0,5 y 1 % de Ni en peso (ejemplos 4 y 5) presentaban unos valores similares a los catalizadores basados en Au, siendo estos últimos los que presentan los valores más elevados descritos en la bibliografía hasta la actualidad. Sin embargo al incrementar la cantidad de Ni en el catalizador se observó un efecto negativo en la selectividad (ejemplos 6 y 7), ya que ésta decrecía al aumentar la carga de Ni (ver Tabla 1). Estos resultados muestran que el catalizador óptimo para esta aplicación es el que contiene un 1 % de Ni en peso, obteniéndose unos valores de conversión y selectividad similares a los basados en Au para la reacción de oxidación selectiva de propileno, con la ventaja de utilizar un metal más barato como es el Ni. Esta invención abre la puerta a la utilización de metales más baratos que el Au como es el caso del Ni para la síntesis de catalizadores para esta reacción. Con esto se consigue una reducción del coste del catalizador y por lo tanto en el coste global de la producción del óxido de propileno a partir de propileno, obteniendo unas conversiones y selectividades similares a las que se obtienen con los metales nobles concretamente el Au.

Tabla 1. Resultados catalíticos para la reacción de la oxidación selectiva del propileno en fase gas bajo condiciones estacionarias a 200 °C.

Catalizadores	Conversión C_3H_6 (%)	Generación PO (%)	Eficiencia H_2 (%)	Selectividad PO (%)
---------------	--	----------------------	--------------------------------	------------------------

SiO ₂	0	0	0	0
2 % Ni/SiO ₂	2	0,7	7	28
Ti-SiO ₂	0	0	0	0
0,5 % Ni/Ti-SiO ₂	6,3	5,4	36,9	85
1 % Ni/Ti-SiO ₂	7,5	6,9	16,3	91
2 % Ni/Ti-SiO ₂	5,8	3,0	10,6	52
5 % Ni/Ti-SiO ₂	9,3	1,4	1,5	15
0,02 Au/TS-1_170 ^a	2,3	-	-	92
Titanosilicato de Au-Ba(NO ₃) ₂ ^b	6,8	-	35	93
Catalizador 3 (basado en oro) ^c	4,1	-	31,8	96

^a Lu, J. y col. "Effect of composition and promoters in Au/TS-1 catalysts for direct propylene epoxidation using H₂ and O₂". Catal. Today 2009, 147, 186-195.

^b Chowdhury, B. y col. "Trimethylamine as a Gas-Phase Promoter: Highly Efficient Epoxidation of Propylene over Supported Gold Catalysts". Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 412-415.

5 ^c Sinha, A. y col. "A Three-Dimensional Mesoporous Titanosilicate Support for Gold Nanoparticles: Vapor-Phase Epoxidation of Propene with High Conversion". Angew. Chemie Int. 2004, 43, 1546-1548.

Ejemplo 9: Efecto de la temperatura en la reacción de la oxidación selectiva del propileno en fase gas bajo condiciones estacionarias y para el material descrito en el ejemplo 5.

Las propiedades catalíticas del catalizador con un 1 % de níquel (ejemplo 5) se vieron afectadas al variar la temperatura (ver Tabla 2). Se observó que a temperaturas bajas, en el intervalo de 100 a 150 °C, este material presentaba una escasa actividad catalítica. Sorprendentemente, a una temperatura de reacción de 200 °C el catalizador presentó una actividad similar a los catalizadores basados en Au. Sin embargo, al aumentar la temperatura de reacción a 250 °C, se observó un aumento de la conversión de propileno, pero con una caída en la generación de PO y, por lo tanto, en la selectividad hacia el PO. Estos resultados muestran que la temperatura óptima para esta reacción utilizando catalizadores basados en Ni es 200 °C.

10 **Tabla 2.** Resultados catalíticos para la reacción de la oxidación selectiva del propileno en fase gas bajo condiciones estacionarias del catalizador Ni/Ti-SiO₂ conteniendo un 1 % de Ni en peso (ejemplo 5) a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	Conversión C ₃ H ₆ (%)	Generación PO (%)	Selectividad PO (%)
100	1,2	0,3	28
150	2,6	0,9	30
200	7,5	6,9	90
250	8,2	3	41

15 *Ejemplo 10: Efecto de la proporción H₂ y He (%) en la corriente gaseosa para la reacción de la oxidación selectiva del propileno en fase gas bajo condiciones estacionarias y para el material descrito en el ejemplo 4.*

Las propiedades catalíticas del catalizador con un 0,5 % de níquel (ejemplo 4) se vieron afectadas al variar la proporción de H₂ y He (%) en la corriente gaseosa (ver Tabla 3). Al aumentar el porcentaje de H₂ en la corriente gaseosa utilizando como catalizador el ejemplo 4 se observó un aumento en las propiedades catalíticas respecto a la conversión de propileno, generación de PO y selectividad hacia el PO. Sin embargo en términos de la eficiencia del H₂ se observó que al incrementar la proporción de H₂ del 2 % al 5 % en la corriente gaseosa este valor decrecía.

Tabla 3. Resultados catalíticos para la reacción de la oxidación selectiva del propileno en fase gas bajo condiciones estacionarias del catalizador Ni/Ti-SiO₂ conteniendo un 0.5 % de Ni en peso (ejemplo 4) con distinta proporción de H₂ y He (%) en la corriente gaseosa.

Composición de gas en volumen (%)	Conversión C ₃ H ₆ (%)	Generación PO (%)	Eficiencia H ₂ (%)	Selectividad PO (%)
10 % C ₃ H ₆ / 2 % H ₂ / 10 % O ₂ / 78 % He	3,6	2,6	40	65
10 % C ₃ H ₆ / 5 % H ₂ / 10 % O ₂ / 75 % He	4,9	3,9	34	78
10 % C ₃ H ₆ / 10 % H ₂ / 10 % O ₂ / 70 % He	6,3	5,4	37	85

REIVINDICACIONES

1. Sistema catalítico, que comprende:
 - un soporte inorgánico de base sílice y
 - nanopartículas de níquel dispersas sobre el soporte inorgánico de base sílice,
- 5 caracterizado por que el sistema catalítico carece de metales nobles y el níquel se encuentra en una proporción comprendida entre 0.5-5 % en peso con respecto al peso total de catalizador.
2. Sistema catalítico según la reivindicación 1, donde el níquel se encuentra en una proporción comprendida entre 0.5-2.5 % en peso con respecto al peso total de catalizador.
3. Sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el soporte inorgánico
- 10 de base sílice es seleccionado de entre sílice y una mezcla sílice-titania.
4. Sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el soporte inorgánico es seleccionado de entre silicato y titanosilicato.
5. Procedimiento para la preparación de un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas:
 - 15 a) impregnar un soporte inorgánico con un precursor de níquel disuelto en agua,
 - b) adicionar a la solución obtenida en la etapa a) una sustancia alcalina hasta obtener un pH comprendido entre 9-11,
 - c) lavar y filtrar la suspensión obtenida en la etapa b) hasta obtener un pH neutro,
 - d) secar el producto obtenido en la etapa c).
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde el precursor de níquel es nitrato de níquel en agua.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-6, donde el soporte inorgánico está en forma de polvo.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-7, donde el soporte inorgánico de
- 25 la etapa a) se obtiene mediante las siguientes etapas:

- i. adicionar un precursor de base sílice a una disolución previa de urea y surfactante con ácido acético,
 - ii. calentar el producto obtenido en la etapa i a una temperatura comprendida entre 30 – 45 °C, durante 15-25 h,
 - 5 iii. eliminar la urea,
 - iv. calcinar el producto obtenido en iii.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-8, donde el precursor de base sílice es óxido de sílice u óxido de sílice y óxido de titanio.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8-9, donde la etapa iv de calcinación se realiza a una temperatura comprendida entre 500-600 °C durante 5-7 horas.
11. Uso de un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en reacciones de oxidación selectiva de propileno a óxido de propileno en fase gas caracterizado por que la fase gas comprende entre 70-78 % en volumen de helio, y entre 2-10 % en volumen de hidrógeno y la temperatura de reacción está comprendida entre 100-250 °C.

15

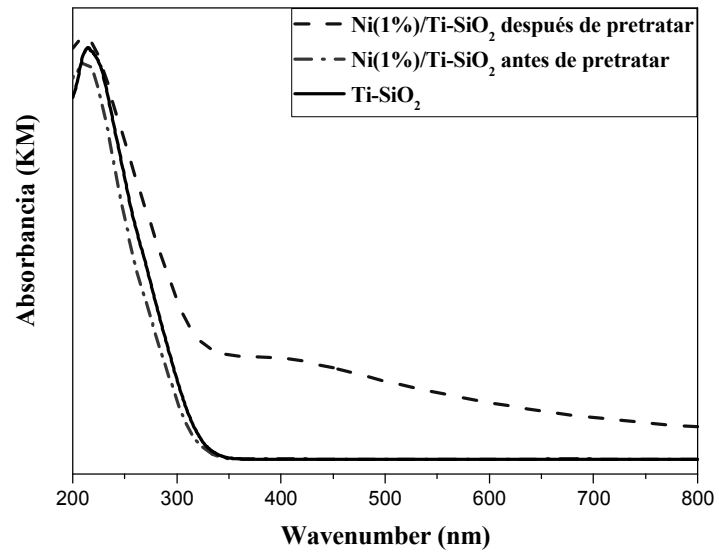


Figura 1

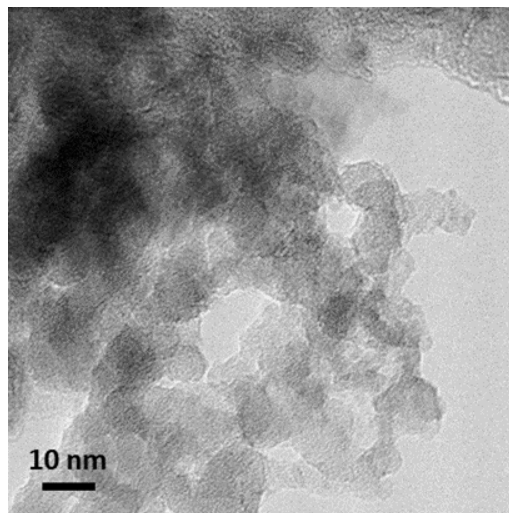


Figura 2

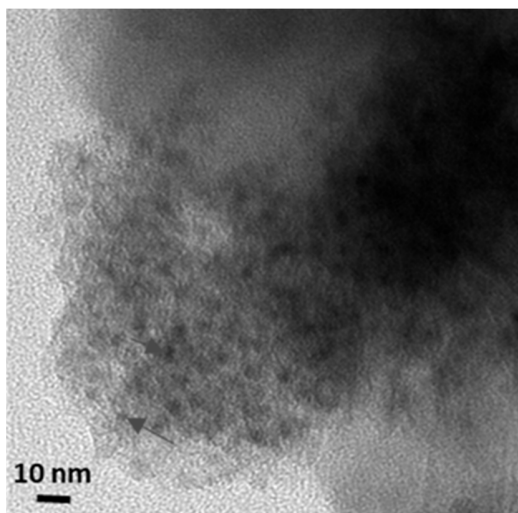


Figura 3



②① N.º solicitud: 201930310

②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.04.2019

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KOVALENKO, G.A., et al., Synthesis of catalytic filamentous carbon by the pyrolysis of alkanes on alumina-silica foam supporting nickel nanoparticles, CARBON, 01/02/2009, Vol. 47, páginas 428-435, ISSN 0008-6223, <DOI: doi:10.1016/j.carbon.2008.10.015>. Resumen, apartados: "Introduction", "Experimental".	1-4
Y		5-7
Y	WANG, T., et al., Adsorption phase synthesis: Preparation of nanoparticles and the effects of reactant distribution, Journal of Colloid and Interface Science, 01/10/2010, Vol. 350, páginas 69-74, ISSN 0021-9797. Apartado: "Experimental (Sistem I)".	5-7
X	MOURHLY, A., et al, A New Low-Cost Mesoporous Silica as a Promising Support of Ni-Catalysts for High-Hydrogen Generation via Dry Reforming of Methane, 2017 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 04/12/2017, páginas 1-7, <DOI: doi:10.1109/IRSEC.2017.8477271>. Resumen; apartado: "Experimental" y fig.3.	1,3,4
X	KARAM, L., et al., Tuning the properties of nickel nanoparticles inside SBA-15 mesopores for enhanced stability in methane reforming, Journal of CO2 Utilization, 01/01/2017, Vol. 17, páginas 119-124, ISSN 2212-9820, <DOI: doi:10.1016/j.jcou.2016.12.002>. Resumen, apartado: "Experimental" y fig.4.	1,3,4
X	GARCIA-AGUILAR, J. et al., One step-synthesis of highly dispersed iron species into silica for propylene epoxidation with dioxygen, Journal of Catalysis, 30/11/2015, Vol. 338, páginas 154-167, ISSN 0021-9517 (print) ISSN 1090-2694 (electronic), <DOI: doi:10.1016/j.jcat.2016.03.004>. apartado: "Experimental".	8-10
A	GARCIA-AGUILAR, J. et al., Enhanced ammonia-borane decomposition by synergistic catalysis using CoPd nanoparticles supported on titano-silicates, RSC Advances, 2016, Vol. 6, páginas 91768-91772, <DOI: 10.1039/c6ra21302b>. Resumen.	1-11
A	BIN, Y., et al., Enhanced propylene oxide selectivity for gas phase direct propylene epoxidation by lattice expansion of silver atoms on nickel nanoparticles, Applied Catalysis B: Environmental, 28/10/2018, Vol. 243, páginas 304-312, ISSN 0926-3373, <DOI: doi:10.1016/j.apcatb.2018.10.061>. Resumen, tabla 1.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.01.2020

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/755 (2006.01)

B01J37/02 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B82Y40/00 (2011.01)

C07D301/08 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, B82Y, C07D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPS, COMPENDEX